

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 01 MAR 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 59 362.0

Anmeldetag: 18. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat

IPC: C 25 D 3/56

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Januar 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Klostermeyer

Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um Schichten auf einem Substrat aufzubringen. Dies sind z.B. Plasmaspritzen, 10 galvanische Abscheidung oder Aufdampfverfahren, u.a..

Ein Artikel von G. Devaray im Bulletin of Electrochemistry 8 (8), 1992, pp. 390-392 mit dem Titel „Electro deposited composites- a review on new technologies for aerospace and 15 other field“ gibt eine Übersicht über Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten.

Die DE 101 13 767 A1 offenbart ein elektrolytisches Plattierungsverfahren.

20 Die DE 39 43 669 C2 offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Oberflächenbehandlung, bei dem eine Durchmischung der verwendeten Massenteile zur Beschichtung durch Schwingungsbewegung und/oder Drehbewegung erfolgt, damit eine gleichmäßige elektrolytische Schicht abgeschieden wird.

Weitere elektrolytische Verfahren zur Beschichtung sind bekannt aus der GB 2 167 446 A, der EP 443 877 A1 sowie aus 30 dem Artikel von J. Zahavi et al in Plating and Surface Finishing, Jan. 1982, S. 76 ff. „Properties of electrodeposited composite coatings“ bei denen ungelöste Teilchen im Elektrolyten verwendet werden, um diese in der Schicht mitabzuscheiden.

35 In Electrochemical Society Proceedings Vol. 95-18, S. 543 ff. von Sarhadi et al. mit dem Titel „Development of a low

current density electroplating bath ..." ist die Verwendung von Bädern beschrieben, die Kobalt-, Nickel- oder Eisenverbindungen enthalten.

- 5 Die US-PS 6,375,823 B1 beschreibt eine elektrolytische Beschichtungsmethode, bei der eine Ultraschallsonde verwendet wird.

Die DE 195 45 231 A1 beschreibt ein Verfahren zur 10 elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, bei dem ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird. Dies wird jedoch nur angewendet, um Alterungserscheinungen von Abscheidebädern zu verringern.

- 15 Die US 2001/00 54 559 A1 offenbart ein elektrolytisches Beschichtungsverfahren, bei dem gepulste Ströme verwendet werden, um die unerwünschte Entwicklung von Wasserstoff während elektrolytischer Beschichtungen von Metallen zu verhindern.

20 Die DE 196 53 681 C2 offenbart ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von einer reinen Kupferschicht, bei der ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird.

Die DE 100 61 186 C1 beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung, bei dem periodische Strompulse verwendet werden.

- 30 V. Sova beschreibt in dem Artikel „Electrodeposited composite coatings for protection from high temperature corrosion“ in Trans IMF 1987, 65, 21ff ein elektrolytisches Abscheidungsverfahren, bei dem im Elektrolyten ungelöste Partikel für die aufzubringende Schicht verwendet werden.
- 35 Ebenso ist die Anwendung von Pulsströmen beschrieben.

Mit den bekannten Verfahren aufgebrachte Schichten weisen unter den Bedingungen mancher Einsatzzwecke eine schlechte Haftung gegenüber dem Substrat auf. Ausserdem können nur Materialien einer konstanten Zusammensetzung abgeschieden werden.

5

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die obengenannten Probleme zu überwinden.

10 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat gemäß Anspruch 1.

Durch die Verwendung von gepulsten Strömen bzw. die Erzeugung von graduierten Schichten wird die Haftung von Schichten auf 15 dem Substrat bzw. die Abscheidungsrate verbessert.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen aufgelistet.

20 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Figuren näher erläutert.

Es zeigen:

Figur 1 eine Vorrichtung, um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, und

Figur 2 eine Sequenz eines Strom/Spannungspulses, die für ein erfindungsgemässes Verfahren verwendet wird.

30

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung 1 um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen.

In einem Behälter 4 sind angeordnet ein Elektrolyt 7, eine Elektrode 10 und ein zu beschichtendes Substrat 13. Das zu 35 beschichtende Substrat 13 ist beispielsweise eine Turbinenschaufel aus Nickel- oder Cobalt-Basis

Superlegierung, die aber auch schon eine Schicht auf dem Substrat (MCrAlY) aufweisen kann.

Das Substrat 13 und die Elektrode 10 sind über elektrische  
5 Zuleitungen 19 mit einer Strom/Spannungsquelle 16 elektrisch  
leitend verbunden. Die Strom/Spannungsquelle 16 erzeugt  
gepulste elektrische Ströme/Spannungen (Fig. 2).

In dem Elektrolyten 7 sind die einzelnen Bestandteile einer  
10 Legierung enthalten, die auf das Substrat 13 abgeschieden  
werden sollen. So enthält der Elektrolyt 7 bspw. einen ersten  
Bestandteil 28 und einen zweiten Bestandteil 31 einer  
Legierung.

Durch geeignete Wahl der Prozessparameter (Fig. 2) werden die  
15 Bestandteile 28, 31 auf dem Substrat 13 abgeschieden.  
Ebenso können in der herzustellenden Schicht durch geeignete  
Wahl der Prozessparameter Gradienten in der chemischen  
Zusammensetzung erzeugt werden.

Beispielsweise wird auf das Substrat 13 eine Legierung MC<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>  
20 abgeschieden, wobei M für ein Element Eisen, Kobalt oder  
Nickel steht. Die Einbringung der Legierungselemente Cr, Al,  
Y und optional weitere Elemente erfolgt entweder durch Zugabe  
geeigneter löslicher Salze zum Elektrolyten oder durch  
Suspendierung von feinkörnigen, unlöslichen Pulvern im  
galvanischen Bad, die sich als feste Partikel abscheiden.  
Bspw. mindestens zwei Bestandteile sind bspw. in Form von  
Salzen im Elektrolyt 7 gelöst.

Durch einen nachfolgenden thermischen Prozess kann die  
Schicht homogenisiert oder verdichtet werden oder bestimmte  
30 Phasen können in der Schicht eingestellt werden.

Eine Ultraschallsonde 22, die im Elektrolyten 7 angeordnet  
sein kann und durch einen Ultraschallgeber 25 gesteuert wird,  
verbessert die Hydrodynamik und die Durchmischung der  
35 Bestandteile 28, 31 im Bereich des Substrats 13 und  
beschleunigt den Abscheidungsprozess.

Für jeden Bestandteil 28, 31 der Legierung wird die Strom/ Spannungshöhe, die Pulsdauer und die Pulspause festgelegt.

- 5 Figur 2 zeigt eine beispielhafte Aneinanderreihung von Strompulsen, die sich wiederholen.  
Eine Sequenz 34 besteht aus zumindest zwei Blöcken 37. Jeder Block 37 besteht aus zumindest einem Strompuls 40. Ein Strompuls 40 ist charakterisiert durch seine Dauer  $t_{on}$ ,  
10 die Höhe  $I_{max}$  und seine Form (Rechteck, Dreieck, ...). Ebenso wichtig als Prozessparameter sind die Pausen zwischen den einzelnen Strompulsen 40 ( $t_{off}$ ) und die Pausen zwischen den Blöcken 37.
- 15 Die Sequenz 34 besteht bspw. aus einem ersten Block 37 mit drei Strompulsen 40, zwischen denen wiederum eine Pause stattfindet. Darauf folgt ein zweiter Block 37, der eine größere Stromhöhe aufweist und aus sechs Strompulsen 40 besteht. Nach einer weiteren Pause folgen vier Strompulse 40  
20 in umgekehrter Richtung, d.h. mit geänderter Polarität, um eine Korrektur der Legierungszusammensetzung, der Wasserstoff-Desorption oder eine Aktivierung zu erreichen.

Als Abschluss der Sequenz 34 folgt ein weiterer Block 37 mit vier Strompulsen.

Die Sequenz kann mehrfach wiederholt werden.

Die Einzelpulszeiten  $t_{on}$  betragen vorzugsweise  
größenordnungsmäßig etwa 1 bis 100 Millisekunden. Die  
30 zeitliche Dauer des Blocks 37 liegt in der Größenordnung bis zu 10 Sekunden, so dass bis zu 5000 Pulse in einem Block 37 ausgesendet werden.

Die Belegung sowohl während der Pulsaufolgen als auch in der  
35 Pausenzeit mit einem geringen Potential (Basisstrom) ist optional möglich. Somit wird eine Unterbrechung der

Elektroabscheidung, die Inhomogenitäten verursachen kann, vermieden.

Ein Block 37 ist mit seinen Parametern auf ein Bestandteil 5 28, 31 der Legierung abgestimmt, um die beste Abscheidung dieses Bestandteils 28, 31 zu erreichen. Diese können in Einzelversuchen bestimmt werden. Ein optimierter Block 37 führt zu einer optimierten Abscheidung des auf diesen Block 10 37 optimierten Bestandteils, d.h. die Zeitdauer und die Art der Abscheidung wird verbessert. Die anderen Bestanteile werden ebenfalls noch abgeschieden.

Diese Optimierung kann für zumindest einen weiteren, bspw. alle, Bestandteile 31 der Legierung durchgeführt werden. Somit wird die optimierte Zusammensetzung der Bestandteile 15 28, 31 erreicht.

Beispielsweise durch die Dauer der einzelnen Blöcke 37 kann der Anteil der Bestandteile 28, 31 in der aufzubringenden Schicht festgelegt werden.

20 Gradienten können ebenso in der Schicht zu erzeugt werden. Dies geschieht dadurch, dass die Dauer des Blocks 37, der auf einen Bestandteil 28, 31 optimal abgestimmt ist, entsprechend verlängert oder verkürzt wird.

Ebenso können weitere Nichtlegierungsbestandteile, wie z.B. Sekundärphasen, in dem Elektrolyten 7 enthalten sein und abgeschieden werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden einer Legierung mit zumindest zwei Bestandteilen als Schicht auf ein  
5 Substrat,  
das in einem Elektrolyt angeordnet ist,  
wobei zumindest zwei Bestandteile (28, 31) der Legierung in dem Elektrolyt (37) suspendiert oder gelöst sind.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass

15 zum elektrolytischen Abscheiden ein Strom/Spannungspuls (40) verwendet wird,  
um ein optimiertes Abscheiden der einzelnen Legierungsbestandteile (28, 31) zu ermöglichen.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass

der Elektrolyt (7) in mechanische Schwingungen versetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass

30 eine Ultraschallsonde (22) in dem Elektrolyt (7) betrieben wird.

35

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass

ein zum elektrolytischen Abscheiden verwendeter  
Strom/Spannungspuls (40) bestimmt ist durch seinen  
zeitlichen Verlauf,  
der insbesondere eine Rechteck- oder Dreiecksform  
aufweist.

10

6. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass

zum elektrolytischen Abscheiden ein Strom/Spannungspuls  
15 (40) verwendet wird,  
wobei sowohl positive als auch negative  
Strom/Spannungspulse (40) verwendet werden.

20 7. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
für das elektrolytische Abscheiden wiederholt mehrere  
Strom/Spannungspulse (40) verwendet werden,  
die in einer Sequenz (34) zusammengefasst sind,  
wobei die Sequenz (34) von zumindest zwei verschiedenen  
Blöcken (37) verwendet wird,  
wobei ein Block (37) aus zumindest einem Strompuls (40)  
besteht.

30

8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass

35 ein Block (37) bestimmt ist durch eine Anzahl von  
Strompulsen (40), Pulsdauer ( $t_{on}$ ), Pulspause ( $t_{off}$ ),  
Stromhöhe ( $I_{max}$ ) und zeitlichem Verlauf.

9. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
5 ein Block (37) jeweils auf einen Bestandteil (28, 31) der Legierung abgestimmt ist,  
um die beste Abscheidung des Bestandteils (28, 31) zu erreichen.

10

10. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
15 jeder Block (37) auf jeweils einen Bestandteil (28, 31) der Legierung abgestimmt ist,  
um die beste Zusammensetzung der Bestandteile (28, 31) zu erreichen.

20

11. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als eine Legierung eine MCrAlY-Schicht auf ein Substrat (13) abgeschieden wird,  
wobei M ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel ist.

30

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
35 in einer herzustellenden Legierungsschicht Gradienten in der Materialzusammensetzung erzeugt werden.

10

13. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass

5 ein Basisstrom den Strompulsen (40) und/oder den Pausen  
überlagert ist.

Zusammenfassung

Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat

5

Bisherige elektrolytische Abscheidungsverfahren können keine Legierungen nur schlecht aus den Bestandteilen auf ein Substrat abscheiden.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Abscheiden einer Legierungsschicht auf ein Substrat (13) durch das Pulsen des zum elektrolytischen Abscheiden verwendeten Stroms/Spannung.

15

Fig. 2

## Bezugszeichenliste

- |    |                              |
|----|------------------------------|
| 1  | Vorrichtung                  |
| 4  | Behälter                     |
| 5  | 7 Elektrolyt                 |
| 10 | Elektrode                    |
| 13 | Substrat                     |
| 16 | Gleichspannungsquelle        |
| 19 | Zuleitung                    |
| 10 | 22 Ultraschallsonde          |
| 25 | Ultraschallgeber             |
| 28 | erste Bestandteilelegierung  |
| 31 | zweite Bestandteilelegierung |
| 34 | Sequenz                      |
| 15 | 37 Block                     |
|    | 40 Strompuls                 |

200208684

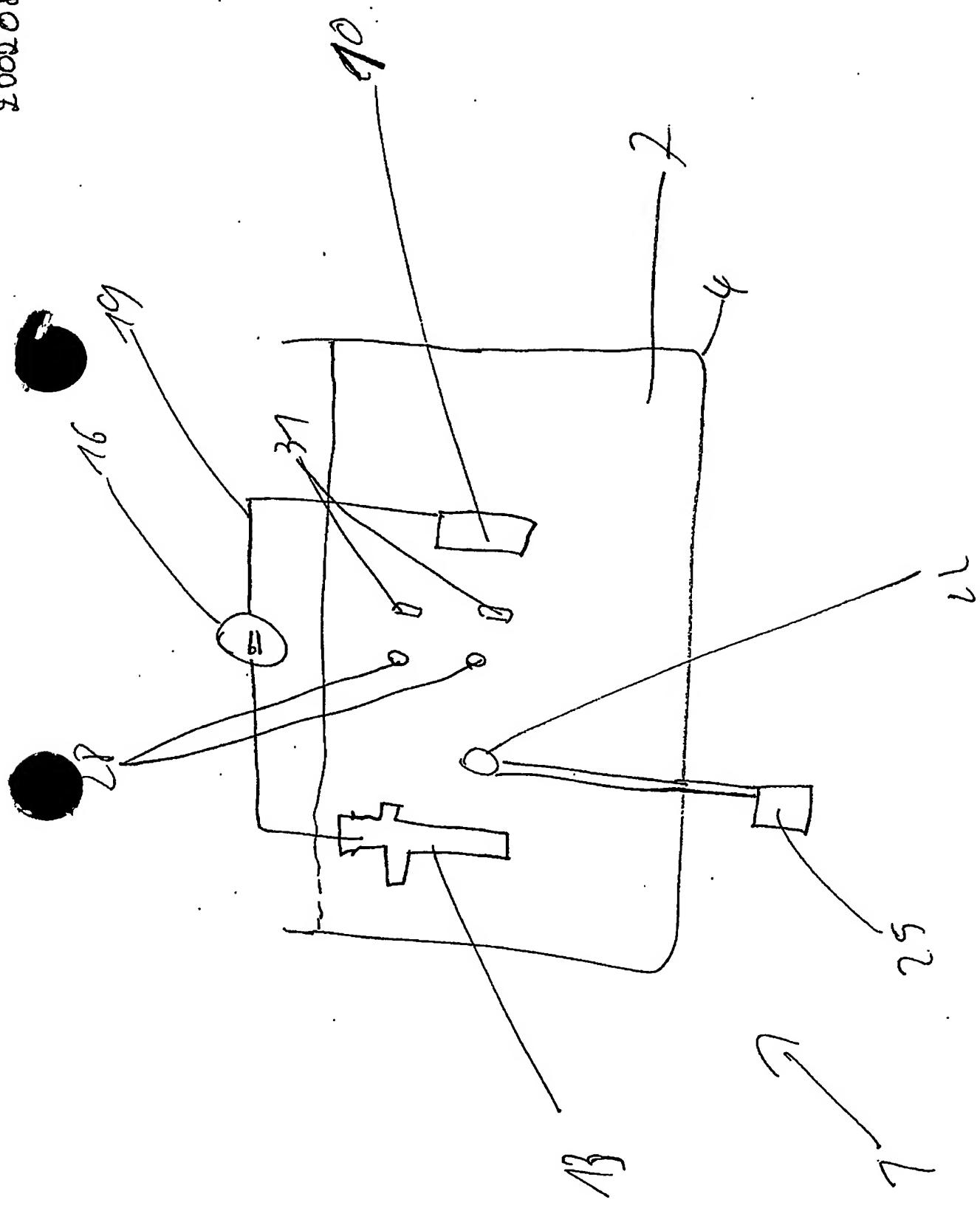


Fig 1

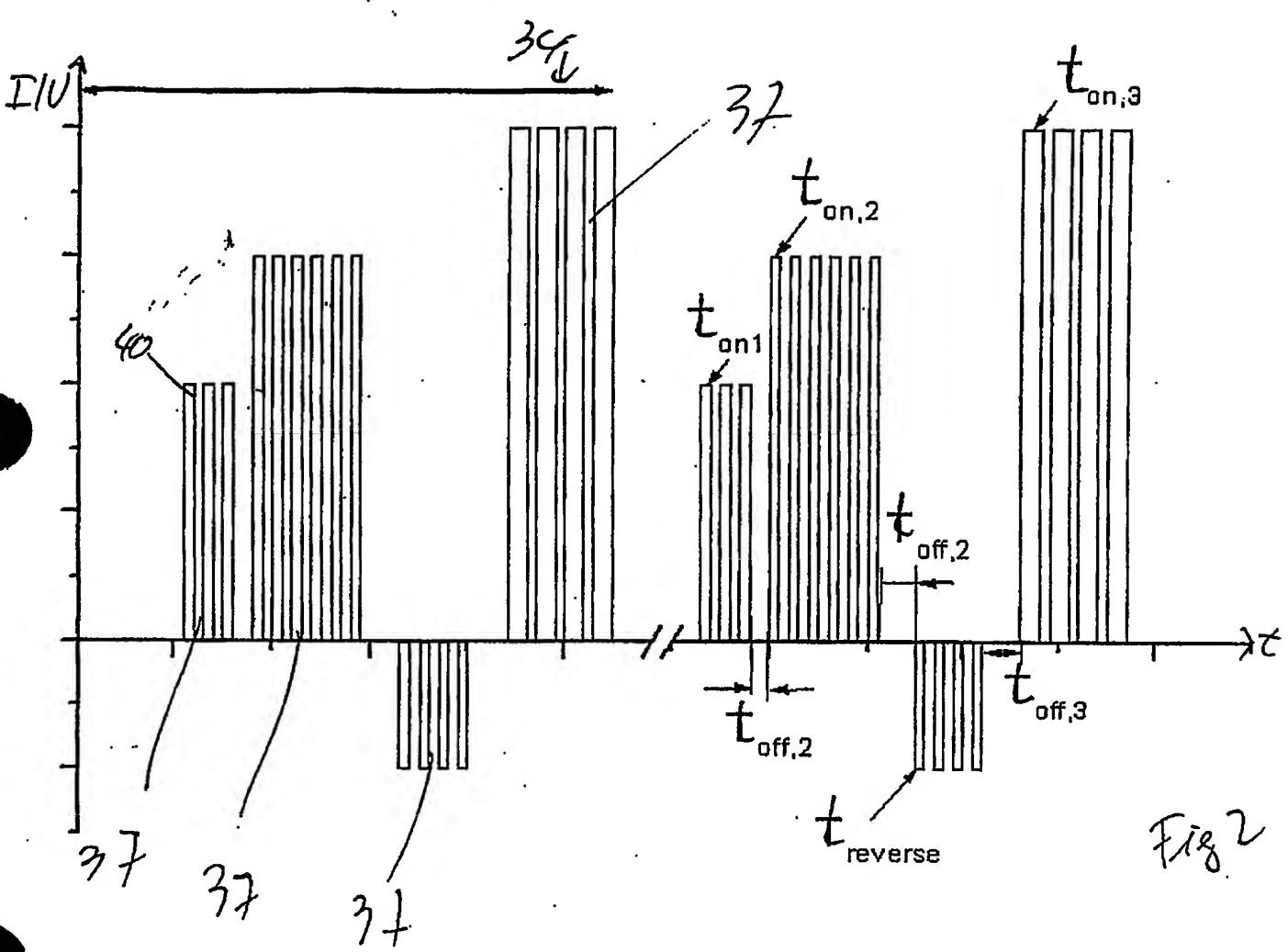


Fig 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**